

analysis of products / E.V. Kondratenko, J. Perez-Ramirez // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110, № 45. – P. 22586 –22595. **4.** Близнюк О.Н. Эмиссия N_2O в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная // Энерготехнология и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 65 – 68. **5.** Близнюк О.М. Зниження виходу нітроген (I) оксиду при високотемпературному окисненні аміаку / [О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковичин та інші.] // Вісник НТУ "ХПІ". – 2010. – Вип. 13. – С. 8 – 12. **6.** Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.

Поступила в редколлегию 15.03.11

УДК 543.426, 544.542

А.Н. ОГУРЦОВ, докт. физ.-мат. наук, проф., НТУ "ХПИ",
О.Н. БЛИЗНЮК, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
Н.Ю. МАСАЛИТИНА, аспирант, НТУ "ХПИ"

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ОБЛУЧЕНИЕМ

Стаття присвячена розробці методу визначення кінетичних параметрів радіаційних дефектів за допомогою термоактиваційних методик. Проведений аналіз кривих виходу термостимульованих процесів в твердому аргоні та одержані значення характеристичних кінетичних параметрів електронних пасток, що добре узгоджуються з параметрами пасток аналогічних зразків.

Статья посвящена разработке метода определения кинетических параметров радиационных дефектов с помощью термоактивационных методик. Проведенный анализ кривых выхода термостимулированных процессов в твердом аргоне и полученные значения характеристических кинетических параметров электронных ловушек, которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов.

The method of determination of kinetic parameters of radiation defects using the thermoactivated techniques is considered in this article. The yield curves analysis of thermostimulated processes in solid argon has been made and characteristic kinetic parameters of electron traps was obtained, which is in agreement with such parameters of similar samples.

Введение. Среди многочисленных технологий обработки материалов одной из наиболее гибких и адаптируемых является радиационная технология модификации кристаллической структуры облучением образцов пучками частиц с низкими энергиями [1]. Актуальность интеграции в современное производство этой технологии нуждается в разработке дистанционных неразрушающих непрерывных аналитических методов контроля соответствующих технологических процессов [2]. В то же время проблема аналитического контроля модификации состава и микроскопической структуры веществ, непосредственно связанная с сертификацией разнообразных дефектов, образующихся в кристаллической решетке вследствие облучения является одной из центральных проблем аналитической химии [3]. Особенно следует отметить класс ван-дер-ваальсовых кристаллов, среди которых модельными являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых теперь только начинается, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцируемых процессов в которых уже достаточно обстоятельно исследованы [4]. В предыдущих публикациях были описаны детальная схема установки для выращивания и исследования криокристаллов [5], и кинетическая модель накопления дефектов в результате автолокализации экситонов [6].

В статье предлагается аналитический метод определения термоактивационных параметров радиационных дефектов и приводится применение этого метода для модельной системы – ван-дер-ваальсовых атомарных криокристаллов инертных элементов.

Математическая модель. В ходе облучения кристалла каким-либо видом ионизирующего излучения с энергиями, большими ширины запрещённой зоны $h\nu_0 > E_g = E_C - E_V$ (рис. 1), происходит образование электрон-дырочных пар (процесс 1) в зоне проводимости (E_C – энергетическое положение "дна" зоны проводимости) и валентной зоне (E_V – энергетическое положение "потолка" валентной зоны), соответственно. Образовавшиеся электроны и дырки мигрируют по кристаллу и захватываются ловушками (локализуются) (процессы 2 и 3), что приводит к появлению в решётке стабильных заряженных центров, которые существуют в кристалле и после прекращения облучения.

В криокристаллах инертных элементов подвижность дырок на пять порядков ниже подвижности электронов [4], и поэтому основными подвижными носителями заряда являются электроны.

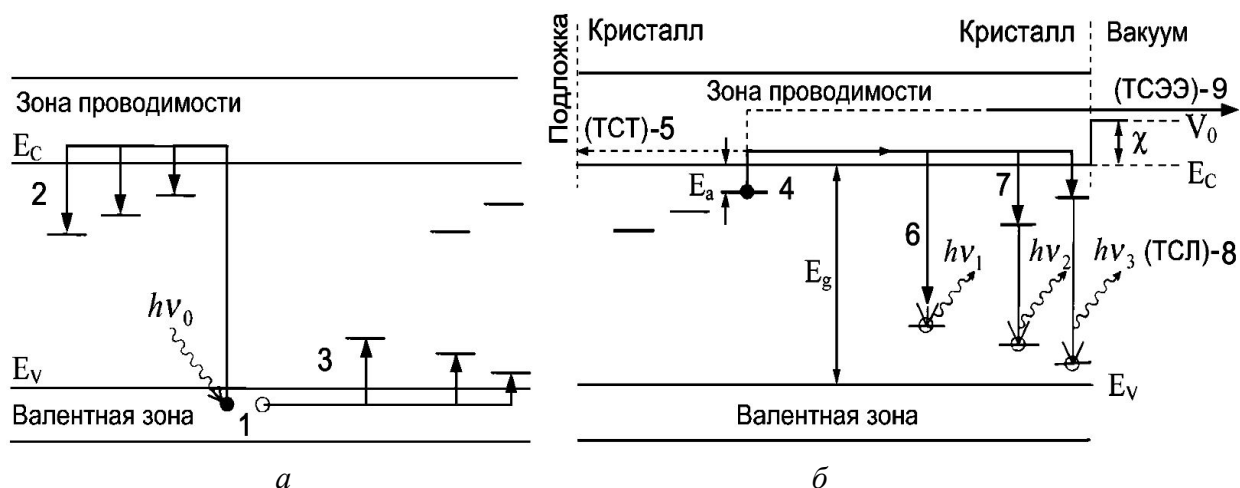


Рис. 1. Схема термостимулированных процессов в диэлектриках:

а – облучение, *б* – нагрев.

Нагрев образца приводит к высвобождению электронов из ловушек (процесс 4) в зону проводимости. Температура, при которой происходит выход электронов из ловушек, зависит от энергии активации (глубины) ловушки E_a .

В дальнейшем возможны три сценария.

Во-первых, электрон может рекомбинировать с локализованными дырками, образуя возбужденные состояния локальных центров (процесс 6), или возбуждать другие локальные центры (процесс 7), излучательный распад которых $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$ формирует термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) или просто термолюминесценцию (процесс 8 на рис. 1).

Во-вторых, если энергия электронов в зоне проводимости превышает работу выхода χ ($V_0 = E_g + \chi$ – энергетическое положение вакуумного уровня электрона), электроны могут покинуть кристалл через его поверхность, создавая термостимулированную экзоелектронную эмиссию (ТСЭЭ) (процесс 9 на рис. 1).

И, наконец, если приложить разность потенциалов между образцом и металлической подложкой, электроны, перемещаясь по кристаллу, могут достигнуть подложки, что может быть зарегистрировано как термостимулированный ток (ТСТ) (процесс 5).

Эта упрощенная схема может быть значительно усложнена, если в ходе движения электрона по кристаллу происходит его перезахват на ловушках разного типа.

Для описания термостимулированных процессов воспользуемся феноме-

нологической моделью [7], при этом рассмотрим простейший случай, в котором отсутствуют процессы 5 и 9, а процессы 6 и 7 происходит безбарьерно.

В этом случае поведение электрона описывается следующей системой кинетических уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= -n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) + n_c \cdot (N - n) \cdot A_{recap}, \\ \frac{dn_c}{dt} &= n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) - n_c \cdot (N - n) \cdot A_{recomb}, \\ I_{TL} &= -\frac{dn_h}{dt} = n_c \cdot n_h \cdot A_{recomb},\end{aligned}\tag{1}$$

где n – концентрация электронов (м^{-3}), захваченных на ловушках данного типа; n_c – концентрация электронов в зоне проводимости (м^{-3}); n_h – концентрация дырок, локализованных на люминесцирующих центрах (м^{-3}); N – концентрация электронных ловушек (м^{-3}); s – частотный фактор; A_{recap} и A_{recomb} – скорости перезахвата электрона ловушками других типов и рекомбинации электронов и дырок на излучающем центре, соответственно, ($\text{м}^3/\text{с}$); I_{TL} – величина, пропорциональная количеству квантов света, излученных в процессе 8 на рис. 1 ($\text{м}^{-3}/\text{с}$).

Обычно полагают, что термолюминесценция происходит в квазистационарных условиях $\left|\frac{dn_c}{dt}\right| \ll \left|\frac{dn}{dt}\right|, \left|\frac{dn_h}{dt}\right|$ и $n_c \ll n, n_h$, откуда следует $\frac{dn}{dt} \approx \frac{dn_h}{dt}$. Условие нейтральности образца: $n_c + n = n_h$ в условиях $n_c \ll n, n_h$ сводится к равенству $n = n_h$. С учетом этих условий соотношения (1) приводятся к виду

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{1 + \frac{(N - n) \cdot A_{recap}}{n \cdot A_{recomb}}}.\tag{2}$$

Если $A_{recap} = A_{recomb}$ – вероятности перезахвата и рекомбинации одинаковы, то мы получаем кинетический процесс второго порядка (модель Garlick-Gibson [8])

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3)$$

Если же не принимать во внимание перезхват электронов ($A_{recap} = 0$), то мы получим кинетику первого порядка (модель Randall-Wilkins [9])

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4)$$

В общем случае показатель степени при n , который определяет порядок кинетического уравнения, лежит в диапазоне $1 < i < 2$ [10]

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n^i \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (5)$$

Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования термостимулированных процессов в различных системах показали универсальность описания процесса термовысвечивания кинетикой первого порядка [11] в случае, когда $n \ll N$. При этом, если используется линейный по времени t способ нагрева образца с постоянной скоростью нагрева β (К/с), то уравнение (4) имеет решение

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right], \quad (5)$$

где T_0 и n_0 – начальная температура и концентрация захваченных электронов. В случае нелинейной зависимости температуры образца от времени моделирование термоактивационных процессов проводят методом численного интегрирования задачи Коши одношаговым методом Рунге-Кутты четвертого порядка [7]

$$n(t + \tau) = n(t) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad (6)$$

где $k_1 = \tau \cdot f([t], [n(t)])$, $k_i = \tau \cdot f\left(\left[t + \frac{\tau}{2}\right], \left[n(t) + \frac{k_{i-1}}{2}\right]\right)$, для $i = 2, 3$,

$$k_4 = \tau \cdot f\left(\left[t + \frac{\tau}{2}\right], [n(t) + k_3]\right), f([t], [n(t)]) = n(t) \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT(t)}\right), \tau = 10^{-4} \text{ с.}$$

Применение метода. На рис. 2 приведены температурные зависимости термостимулированных процессов в кристаллах аргона, предварительно облученных пучками низкоэнергетичных фотонов и электронов [4]: выход термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ, процесс 9 на рис. 1) (рис. 2(а)); термолюминесценция автолокализованных дырок (рис. 2(б)); общий выход термолюминесценции (ТСЛ, процесс 8 на рис. 1) (рис. 2 (в)); термолюминесценция полос Камерона примеси СО в аргоне [12] (рис. 2 (г)).

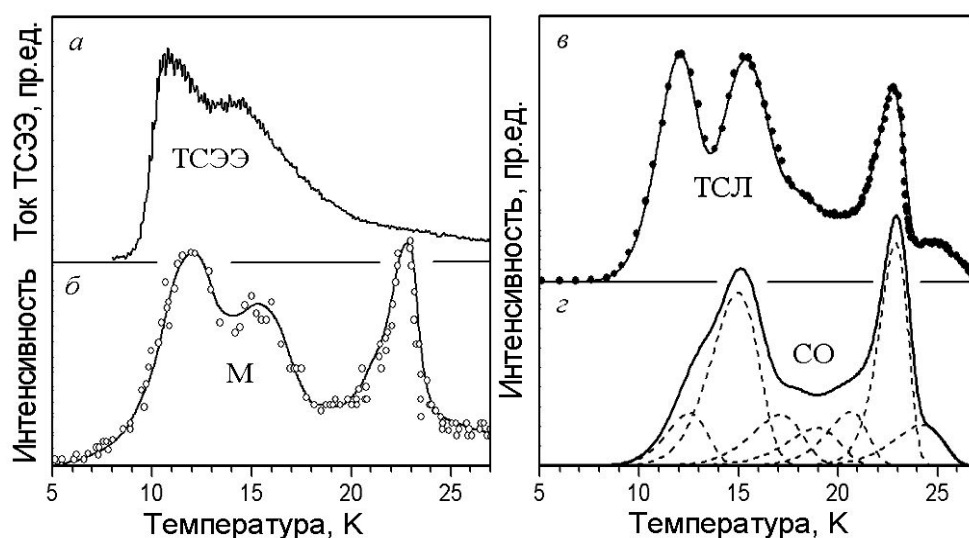


Рис. 2. Выход термостимулированных процессов в кристаллах аргона:

а – общий выход термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ),

б – термолюминесценция автолокализованных дырок (М),

в – общий выход термолюминесценции (ТСЛ),

г – термолюминесценция полос Камерона в аргоне с примесью СО.

Выход термостимулированных процессов регистрировался после окончания цикла возбуждения образца, в ходе которого заполнялись электронные ловушки, с помощью контролируемого нагрева образца и термоактивации ловушек.

Видно, что хотя эти кривые отличаются друг от друга, но их форма определяется кинетикой термостимулированного высвобождения электронов из ловушек.

И хотя природа отдельных пиков всё ещё является предметом фундаментальных исследований, но их набор является характеристическим для

всех криокристаллов аргона, а относительный вклад каждого из пиков в суммарную кривую определяется как относительным содержанием ловушек данного типа в исследуемом образце, так и особенностями протекания термостимулированных процессов (рис. 1(б)).

Для случая рис. 2 (г) численное моделирование термолюминесценции примеси СО в матрице аргона с помощью методики (б) позволило определить кинетические параметры радиационно-индуцированных ловушек в образце, которые представлены в таблице и которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов [13].

Таблица

Кинетические параметры ловушек для системы СО в матрице аргона

Пик	Положение пика T_m , К	Частотный фактор s , s^{-1}	Энергия активации E_a , эВ
1	11,92	$7 \cdot 10^3$	0,012
2	15,41	$5 \cdot 10^3$	0,014
3	17,17	$4 \cdot 10^3$	0,016
4	18,97	$4 \cdot 10^3$	0,019
5	21,10	$1 \cdot 10^6$	0,030
6	22,71	$1 \cdot 10^{12}$	0,061
7	24,87	$1 \cdot 10^6$	0,037

Выводы.

В отличие от традиционных технологий химической или механической обработки, в которых зачастую используются как высокая температура и давление для синтеза или модификации материалов, так и катализаторы для ускорения реакций, облучение является уникальным технологическим фактором, который может инициировать химическое преобразование при любой температуре и давлении, в любой фазе, и без использования катализаторов.

Использование термоактивационных методик является одним из необходимых компонентов при разработке дистанционного непрерывного аналитического метода контроля состояния образцов в радиационной технологии модификации структуры кристаллов облучением.

Моделирование термоактивационных процессов кинетикой первого порядка позволило для случая криокристаллов аргона адекватно описать экспериментальные данные, провести анализ кривых выхода термостимулированных процессов и получить значения параметров электронных ловушек, которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов.

Список литературы: 1. *Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham.* – Cambridge: University Press, 2001. – 520 p. 2. *Перес-Бендито Д.* Кинетические методы в аналитической химии / *Д. Перес-Бендито, М. Сильва.* – М.: Мир, 1991. – 395 с. 3. *Danzer K. Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals / K. Danzer.* – Berlin: Springer, 2007. – 315 p. 4. *Огурцов А.Н.* Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография / *А.Н. Огурцов.* – Х.: НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с. 5. *Огурцов А.Н.* Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в кристаллах / *А.Н. Огурцов* // Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – № 11. – С. 39 – 48. 6. *Огурцов О.М.* Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / *О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна* // Хім. пром. України. – 2009. – № 4. – С. 10 – 13. 7. *McKeever S.W.S. Thermoluminescence of solids / S.W.S. McKeever.* – Cambridge: University Press, 1985. – 365 p. 8. *Garlick G.F.J. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors / G.F.J. Garlick, A.F. Gibson* // Proc. Phys. Soc. London, Sect. A. – 1948. – V. 60. – P. 574 – 590. 9. *Randall J.T. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions / J.T. Randall, M.H.F. Wilkins* // Proc. Roy. Soc. London, Sect. A. – 1945. – V. 184. – P. 366 – 389. 10. *Kirsh Y. Kinetic analysis of thermoluminescence / Y. Kirsh* // Phys. Stat. Sol. (a). – 1992. – V. 129, № 1. – P. 15 – 48. 11. *Sunta C.M. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence: I. First-order kinetics / [C.M. Sunta, W.E.F. Ayta, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe]* // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – V. 34, № 17. – P. 2690 – 2698. 12. *Becker J. Thermoluminescence from CO-doped solid Ar / [J. Becker, O.N. Grigorashchenko, A.N. Ogurtsov u др.]* // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – V. 31, № 6. – P. 749 – 753. 13. *Огурцов А.Н.* Термолюминесценция твердого аргона: Кинетический анализ кривой термовысвечивания / *[А.Н. Огурцов, Е.В. Савченко, О.Н. Григоращенко и др.]* // ФНТ. – 1996. – Т. 22, № 10. – С. 1205 – 1209.

Поступила в редколлегию 15.03.11

УДК 504.661.185

М.О. ПОДУСТОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук, зав. каф., НТУ «ХП»,
Ю.А. БАБІЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., УкрДАЗТ, Харьков

РОЛЬ ЕКОЛОГІЧНОГО АУДИТУ В ПІДВИЩЕННІ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОМИСЛОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Проведено розрахунок показників екологічної безпеки у виробництві ПАР. Розрахунки показали, що вміст діоксида сірки в приземному шарі атмосферного повітря перебільшує ГДК у 2,5 рази, газоподібних викидів органічної сировини в 3,65 рази. Проведений аналіз підтверджує важливу роль екологічного аудиту в підвищенні рівня екологічної безпеки промислових виробництв.